

福井大学平成22年度重点研究「プロジェクト研究支援経費」

## エコフレンドリー次世代ナトリウムイオン電池電極活物質の開発

研究代表者： 荻原 隆（工学研究科・教授）  
共同研究者： 入江 聡（産学官連携本部・准教授）、  
陳 競鳶、西海 豊彦（工学研究科・准教授）、  
小寺 喬之（重点研究高度化推進本部・特命助教）

概 要	リチウムイオン電池に替わる次世代二次電池としてナトリウムイオン電池用正極活物質を開発した。液相プロセスを利用した均質な化学組成のナトリウム酸化物を合成し、その粉体特性及び電池特性について研究した。充放電可能なスピネル及び層状構造のナトリウム酸化物を探索し、噴霧熱分解法、粹熱法、ゾルーゲル法、ポリオール法による合成を行った。いずれの方法においても均質なナトリウム酸化物が得られることを明らかにした。合成条件を最適化し、最も電池特性を発現し易い粒子形態、粒径及び比表面積を明らかにした。ナトリウムイオン電池の充放電を行うための負極及び有機電解液を探索し、それらの最適化を図りながら CR2032 セルによるナトリウムイオン電池を試作した。CR2032 セルの充放電試験を行い、0.1C 充放電時で 120mAh/g を示すナトリウム酸化物が得られた。本研究の結果から、ナトリウムイオン電池の電池特性は、負極の特性に大きく影響を受けていることがわかった。
関連キーワード	二次電池、ナトリウム、インターカレーション、液相反応、ナノ粒子

### 研究の背景および目的

本研究の目的は、リチウムを使用しない非水電解質二次電池用電極活物質の製造方法を開発し、その電気化学的特性を明らかにすることにある。現行のリチウムイオン電池は、携帯電話等のポータブル機器の電源から、電気自動車や電力負荷平準化、風力発電等のバックアップ用途へ需要が大きく変化し始めている。これらの本格的な大量普及が始まるとリチウムの需要が高まり、値段高騰や供給が不安定になる可能性がある」と指摘されている。

ナトリウムは、存在量が豊富で、原子番号もアルカリ金属の中ではリチウムに次いで小さいため、

比較的エネルギー密度の大きな電池を組むことができるので、高性能の電池を低価格、且つ、大量に製造することが可能である。

そこで、二次電池用電極活物質としてナトリウム酸化物を合成し、電極反応機構に関する研究を行った。従来のナトリウムイオン電池は、充放電を繰り返すと電池性能が極端に低下する等の課題がある。本研究は液相プロセスによるナノ化技術及び導電剤・異種金属のナノ複合化技術を用いて、ナトリウム酸化物の課題を解決し、エネルギー密度及び出力密度の改善を図ることで実用電池としての可能性を検証した。

### 研究の内容および成果

ナトリウムおよび遷移金属（Mn、Fe、Co および Ni からなる群より選ばれる 2 種以上の元素）を含む複合酸化物を含有する正極活物質として 2 種類の結晶構造（スピネル型及び層状型）について研究し、それらのナトリウムイオンを吸蔵および脱離することのできる炭素材料を含有する負極とナトリウム系電解質からなるナトリウムイオン電池を新たに開発した。ナトリウムイオンはリチウムイオンよりイオン半径が大きく、導電性リチウムよりも低いため、正極活物質のナノサイズ化と導電剤の付与を同時に達成する合成プロセスを開発し、ナトリウムイオン電池としての可能性を検証した。

本研究は、リチウムイオン電池の正極活物質の製法として実績がある噴霧熱分解法、水熱法及びポリオール法等の液相プロセスをベースにナトリ

ウムイオン電池正極活物質を合成した。合成したナトリウム酸化物は、粒子形態、サイズ、結晶相及び化学組成を SEM、XRD、BET 及び ICP 等を用いて明らかにした。得られたナトリウム酸化物は、700℃～900℃で数時間、二次焼成を行い、アルミニウム集電体へ塗工して正極を得た。負極、及び有機電解液を最適化しながら CR2032 セルで電池特性を検討した。ナトリウムイオン電池の充放電特性は充放電容量及びサイクル特性から明らかにした。

合成したナトリウム酸化物の XRD を図 1 に示す。Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>、NaFeTiO<sub>4</sub>、Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>、NaFeO<sub>2</sub> の 4 種類について合成した試料の XRD から目的の化合物が得られていることがわかった。これらの粒子形態を図 2 に示す。化合物により粒子形態が大きく異なっていることがわかる。ICP

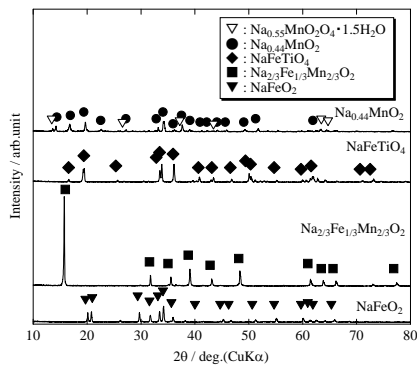


図 1. ナトリウム酸化物の XRD

による各酸化物の化学組成を分析した結果、いずれも、出発組成を維持していることがわかった。さらに、二次焼成後の化学組成も同様に維持されていた。BET 法による比表面積は、約  $10\text{m}^2/\text{g}$  程度であった。これらの酸化物の正極を作製し、炭素負極と Na 系電解液によるナトリウムイオン電池を得た。炭素負極には、ハードカーボン及びグラファイトを用いた。炭素負極による Na イオンのインターカレーションへの影響を図 3 に示す。グラファイト系炭素負極では Na イオンのインターカレーションは全く行われなかった。一方、ハードカーボンでは Na イオンのインターカレーシ

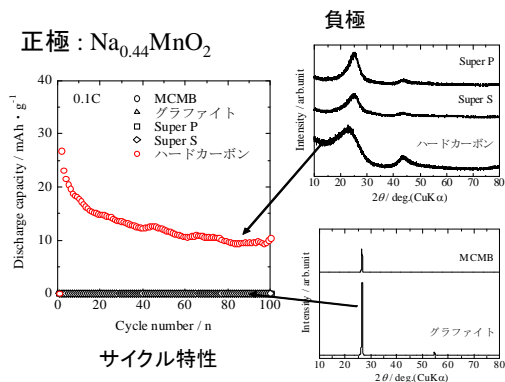


図 3. 炭素負極による Na イオンのインターカレーションへの影響

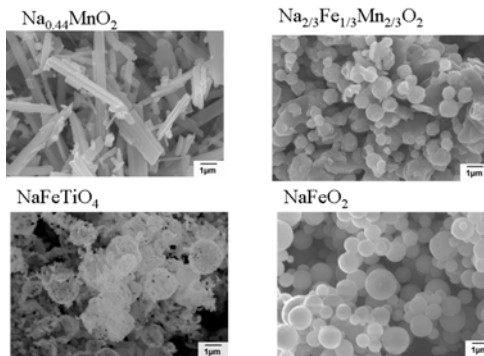


図 2. 粒子形態

ンが行われ、充放電が可能であることが明らかとなった。そこで、Na 系電解液を  $\text{NaPF}_6$  から  $\text{NaClO}_4$  に変更して、充放電試験を行った。その結果を図 4 に示す。0.1C レート放電で  $120\text{mAh/g}$  の放電容量を示し、0.1C レートで 100 サイクルまで充放電を行った結果、放電容量の維持率は初期容量の 60%であった。現在の結果では、電池特性は十分でないものの、二次電池として動作していることが確認され、負極及び電解液の改良により、リチウムイオン電池に匹敵する電池特性を示す可能性のあることを成果として得ることができた。

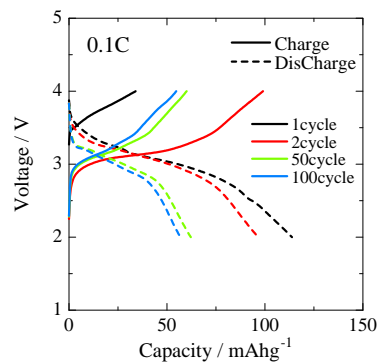


図 4.  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  の充放電特性

### 本助成による主な発表論文等、特記事項および競争的資金・研究助成への申請・獲得状況

#### 「主な発表論文等」

特許出願予定

#### 「特記事項」

なし

#### 「競争的資金・研究助成への申請・獲得状況」

JST 平成 22 年度先端的低炭素化技術開発事業へ申請、結果 不採択

JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP、第二回目 FS ステージへ申請予定

日本学術振興会 平成 24 年度科学研究費補助金へ申請予定